

L26 ANSWER 90 OF 101 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 92:129614 CA

ED Entered STN: 12 May 1984

TI Oriented polyester resin

IN Uno, Keiichi; Nagano, Hikoichi; Ikegami, Jun

PA Toyobo Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC B29D007-24; C08G063-68

CC 35-3 (Synthetic High Polymers)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 54125271	A2	19790928	JP 1978-33785	19780323
PRAI	JP 1978-33785	A	19780323		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	JP 54125271	IC	B29D007-24; C08G063-68
		IPCI	B29D0007-24; C08G0063-68; C08G0063-00 [C*]
		IPCR	C08G0063-00 [I,C*]; C08G0063-68 [I,A]
AB	p-C6H4(CONHC6H4CO2Me-p)2 (I), prepared from p-C6H4(COCl)2 and p-H2NC6H4CO2Me, is polymerized with HOCH2CH2OH (II) and di-Me terephthalate (III) and drawn to films with good orientation and strength. Thus, 490 g III, 320 mL II, 177 mg Zn(OAc).2H2O, and 152 mg SbO3 are heated at 145-215° for 120 min with MeOH distillation, mixed with 22.3 g I, and heated at 215° for 15 min and 275°/0.04 mm for 90 min, and extruded to a copolymer [73016-47-4] film which is drawn biaxially (350% in each direction) to give film with tensile strength 26.4 kg/mm2 (machine direction) and 29.2 kg/mm2 (transverse direction), compared with 23.7 and 26.7, resp., for poly(ethylene terephthalate).		
ST	orientation biaxial polyester film; terephthalamide deriv polyester film; terephthalate polyester film; aminobenzoate terephthaloyldi polyester		
IT	Polyesters, uses and miscellaneous		
	RL: USES (Uses)		
	(films, biaxially oriented and strong)		
IT	73016-47-4		
	RL: USES (Uses)		
	(films, biaxially oriented and strong)		

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Sep 28, 1979

DERWENT-ACC-NO: 1979-81442B

DERWENT-WEEK: 197945

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyester resin orientated prods. mfr. - by extruding polymer based on alkylene terephthalate! units and contg. units derived from terephthalic acid and para-amino:benzoic acid

PRIORITY-DATA: 1978JP-0033785 (March 23, 1978)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 54125271 A</a>	September 28, 1979		000	

INT-CL (IPC): B29D 7/24; C08G 63/68

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54125271A

## BASIC-ABSTRACT:

Method comprises extruding a molten polymer contg. an alkylene terephthalate as the main repeating unit and a unit of formula (I), (II) and/or (III) in an amt. of  $\leq 20$  ( $\leq 10$ ) mole % based on the total dicarboxylic acid component in the resin, and orientating it during and/or after cooling.

The polyester has improved mechanical properties (modulus, breaking strength, impact strength, etc.).

Useful alkylene terephthalate units are ethylene terephthalate, tetramethylene terephthalate, cyclohexylene terephthalate etc. (I), (II) and/or (III) can be produced from terephthalic acid monochloride or dichloride and p-aminobenzoic acid and/or its ester. The unit is pref. added after the transesterification of the dialkyl terephthalate and alkylene glycol. The resin pref. has an intrinsic viscosity of 0.35-1.4 (0.5-0.8) dl/g. The orientation is conducted at a temp. of from Tg to Tg+ 100 degrees C, pref. Tg to Tg + 50 degrees C and at a rate of 10-1,000,000% per min.. The draw ratio is generally 2-20 times.

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—125271

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 29 D 7/24  
C 08 G 63/68

識別記号 ⑭日本分類  
25(5) K 4  
26(5) D 122.1

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)9月28日  
6624—4F  
2102—4J

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ポリエステル系樹脂配向物の製造方法

⑰特 願 昭53—33785  
⑱出 願 昭53(1978)3月23日  
⑲発 明 者 宇野敬一  
大津市本堅田町1300の1  
同 長野日子一

大津市真野町360の65

⑳発 明 者 池上淳  
大津市真野町125の3  
㉑出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜二丁目1番9号

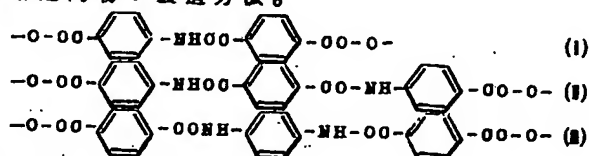
明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル系樹脂配向物の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) アルキレンテレフタレートを主たる繰返し単位としてとするポリエステル系樹脂であつて、該ポリエステル中の全ジカルボン酸成分を100モル%として、20モル%以下の下記(I)、(II)又は/および(III)式の単位を含有する重合体を溶融状態で押出した後、冷却しつつあるいは/および冷却後、配向せしめることを特徴とするポリエステル系樹脂配向物の製造方法。



(2) 全ジカルボン酸単位を100モル%として10モル%以下の一般式(I)、(II)又は/および(III)式の単位を含有するポリエステル系樹脂を用いることを特徴とする特許請求の範囲1のポリエステル

系樹脂配向物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリエステル系樹脂の配向度を上げ、機械的性質(弾性率、剛性率、破断強度、耐衝撃性など)を改良する方法に関する。

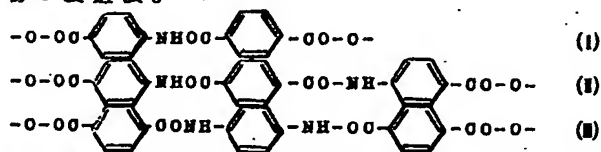
従来ポリエチレンテレフタレートに代表される3ポリアルキレンテレフタレート系樹脂はその優れた機械的性質、耐熱性、耐化学薬品性に依つて繊維、フィルム、その他の成形品として広く利用されている。しかしながらポリエチレンテレフタレートに例をとれば、二軸延伸フィルムとして高強度、高弾性率を利用し、磁気テープのベースフィルムとして、多く使用されているが、小型化、軽量化を目指して、薄いベースフィルムが要望され、更に高強度、高弾性率のフィルムの出現が待たれている。又、産業用の繊維の分野(例えばタイヤコード)でも高強度、高弾性率化が望れている。これらの機械的性質の向上はポリマー分子の配向度の向上に依存している所が大きい。

この様な現状に鑑み、本発明者らは、ポリエス

アルキレンテレフタレートの高配向物を製造することを目的に研究した結果、ポリアルキレンテレフタレート樹脂に特定の単位を導入した樹脂を配向せしめることが効果的である事を見出し本発明に到達した。

即ち本発明は

(1) アルキレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル系樹脂であつて、該ポリエステル中の全ジカルボン酸成分を100モル%として、20モル%以下の下記(I)、(II)又は／および(III)式の単位を含有する重合体を、溶融状態で押出した後、冷却しつつあるいは／および冷却後配向せしめることを特徴とするポリエステル系樹脂配向物の製造法。



(2) 全ジカルボン酸単位を100モル%として10モル%以下の一般式(I)、(II)又は／および(III)式の単位を含有する重合体を用いることを特徴とする上記1のポリエステル系樹脂配向物の製造方法

キサンジメチレンテレフタレート単位である。他の酸成分が存在する場合に、それを構成する成分を酸の形で記すと例えばイソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸などの二塩基酸やオキシ酸が含まれ、これらは一種でも又は二種以上であつてもよい。他のグリコール成分が存在する場合には、主たる繰返し単位において用いるアルキレングリコール以外であればよく、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(分子量10,000以下)、ポリテトラメチレングリコール(分子量10,000以下)等である。また、本発明におけるポリエステル系樹脂安息香酸、ベン

に關する。

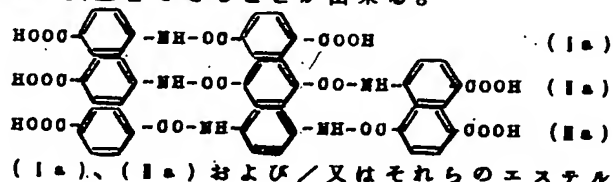
本発明の特徴はポリエステル系樹脂中に、微量の剛直な構造単位が導入されていることおよびその樹脂を有効に配向させ、結晶化させるところにある。

以下に本発明を更に詳しく説明する。

本発明にいうポリエステル系樹脂は全ジカルボン酸成分の少くとも80モル%(好ましくは90モル%)はテレフタル酸単位から成り、グリコール成分の少くとも80モル%(好ましくは90モル%)は単一のアルキレングリコール単位であり、かつ全ジカルボン酸成分を100モル%として20モル%以下の前記(I)、(II)又は／および(III)の単位を含有する。実用上好ましいアルキレングリコールは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又は1,4-シクロヘキサジメタノールから成る。特に有用なアルキレンテレフタレート繰返し単位はエチレンテレフタレート単位、テトラメチレンテレフタレート単位あるいはシクロヘ

ソイル安息香酸、ベンジルオキシ安息香酸あるいはこれらのエステル形成性誘導体の様な単官能化合物の一種又は二種以上を末端に結合せしめたポリエステル及び／又は例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸又はこれらのエステル形成性誘導体の様な三官能又はそれ以上の多官能化合物の一種又は二種以上を実質的に線状である程度に共重合せしめたポリエステル系樹脂であつてもよい。

本発明のポリエステル系樹脂に含まれる式(I)、(II)又は／および(III)の単位は各々(Ia)、(Ia)、(IIa)で示されるジカルボン酸または／およびそれらのエステル形成性誘導体を用い、後に述べる方法で共重合させることが出来る。



(Ia)、(IIa)および／又はそれらのエステル形成性誘導体はテレフタル酸モノクロリドあるいはテレフタル酸ジクロリドとp-アミノ安息香酸

あるいは／およびそれらのエステル形成性誘導体から、公知の低温溶液法や、界面法で容易に製造出来る。又(IIa)はテレフタル酸ジクロリドと $\alpha$ -フェニレンジアミンを用い(前者の割合を2倍当量以上にして)、同様の方法で製造出来る。この場合反応終了後、水あるいは低級アルコールを酸クロリド基と反応させれば、カルボキシル基あるいは低級アルキルエステル基に変換させた化合物として単離出来る。

本発明に用いるポリエステル系樹脂は、従来公知の任意の方法で製造される。例えばテレフタル酸又はその低級アルキルエステルの様なエステル形成性誘導体とアルキレングリコールを触媒と共に加熱し、グリコールエステルとし、更に、融点以上の高温、高真空下に加熱して得られる。(Ia)、(Ia)、(IIa)あるいは／およびそれらのエステル形成性誘導体は上記反応の任意の段階で添加し、反応させることが出来る。但し、カルボキシル基を含有する(Ia)、(Ia)あるいは／および(IIa)あるいはそれらの誘導体を用いる場合はジアルキ

μ/lである。その値が0.4 μ/lより小さい場合は本発明の目的である高強度の成形物が得られ難く、また1.4 μ/lより大きい場合は、流動特性が悪く、加工性が悪くなる傾向がある。

次に本発明のポリエステル系樹脂を有効に配向せしめる方法について説明する。

ポリエステル系樹脂を通常用いられるスクリーン押出し機やギヤポンプ式押出し機を用い溶融状態で押出し、気体や液体により、又は固体と接触させ、冷却固化し、成形物が得られるが、樹脂分子を一定方向に配向させる際、溶融押出し後冷却固化する過程で配向させる場合(1)と一旦冷却固化後、別工程で延伸、圧延などの操作を行い、配向させる場合(2)の2つの方法がある。いずれの場合も溶融押出し温度は融点以上熱分解が激しく起る温度以下の温度であり、好ましくは融点より20℃～40℃高い温度である。さらに具体的には230℃～350℃である。(1)の場合は、未だ充分に冷却していない100℃～250℃の温度で重合体に充分高い伸長力をかけて固化させる方法

ルテレフタレートとアルキレングリコールのエステル交換反応後添加するのが好ましいことは言うまでもない。アルキレンテレフタレート繰返し単位のみからなる重合体の極限粘度が0.3 μ/lを超えた樹脂に添加する場合は樹脂の融点以上の温度で、充分加熱し、エステル交換反応(アシドリシス、アルコールシスを含む)を行わせた後、通常高温、高減圧下に更に加熱し再重合する。

本発明のポリエステル系樹脂中に含まれる式I、Iあるいは／および式IIの単位は20モル%以下、好ましくは10モル%以下、特に好ましくは5モル%以下という微量である。20モル%を超えると、ポリアルキレンテレフタレート分子自身の規則性が阻害され、配向結晶化の起り易さが低下するので好ましくない。5モル%以下であれば特に配向結晶化が容易である。又、通常は0.1モル%以上であり、これ以下では配向性向上に対する効果が小さい。

本発明のポリエステル系樹脂の極限粘度は0.35～1.4 μ/lが望ましく、好ましくは0.5～0.8

である。ポリエステル繊維やナイロン繊維で通常行われている溶融高速紡糸法(2000m/分以上の捲取り速度)の技術や装置が利用出来る。フィルムの場合、溶融押出し-ターダイ法に於いて、冷却ロールの回転速度を速くする方法、あるいは溶融押出し-チューブラー法に於いて、ニップロールの速度を速くする方法などを採用し、樹脂を前記温度範囲で溶融し、押出し速度と引取り速度の比を20倍以上好ましくは50～200倍とし、10～100℃で冷却することによつて達成される。なお、冷却後さらに延伸を付与して配向させてもよい。その場合、後記(2)の操作に準じて行なう。(2)の場合は、溶融押出し法によつて一旦成形物を得た後、以下に述べる延伸操作を行つて、本発明の成形物を製造することが出来る。延伸様式は、少くとも一方向に延伸する一軸延伸法、互いに垂直な二方向に延伸する二軸延伸法、気体などの圧力媒体を用いが多方向に延伸する多軸延伸法などいずれの方法でもよい。又延伸を数段階に分けて行う多段延伸法も含まれる。二軸延伸法では、

同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、逐次二軸多段延伸法などを採用することが出来、逐次二軸延伸法の場合にはMD-TD、TD-MDいずれの順序でも延伸することが出来る。延伸温度は通常、ガラス転移点( $T_g$ )以上 $T_g + 100^\circ\text{C}$ 以下であり、好ましくは $T_g \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ の範囲である。延伸速度は通常 $10 \sim 1,000,000\%$ である。延伸倍率は通常2倍以上20倍以下である。延伸方法としては、例えば繊維では、ロール延伸法、ビン延伸法、ホットプレート延伸法などが採用出来る。フィルムやシートではロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、カレンダー圧延法等を適宜採用出来る。更に深絞り成形、延伸ボトル成形など、従来公知の方法が採用出来、成形物の形状になんら制限されるものではない。延伸に伴い、樹脂分子は配向し、同時に一部結晶化するが、延伸後熱処理することにより、更に結晶化を促進することが出来る。熱処理は延伸温度から融点未満の温度範囲通常 $100^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ で通常0.1秒 $\sim 1000$ 秒行えばよい。熱処理操作は配向した

本発明の重合体成形物を緊張下又は20%以下の緩和量を与えて行うことが出来る。この熱処理操作によつて、配向物の寸法安定性などが著しく増す。

本発明のエステル系樹脂には、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種安定剤、艶消し剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、結晶核剤、有機ポリシロキサン樹脂、ゴム系樹脂、熱可塑性樹脂などを重合時あるいは重合後に、含有させてもよい。

本発明のポリエステル系樹脂から得られる配向物は繊維素材として、衣料用、産業用(例えばタイヤコード、ザイル、ロープ、魚網など)に利用出来る。フィルムシートとして、磁気テープ、粘着テープ、ベルトなどに用いられるが勿論、包装用、電気絶縁用、写真用その他の工業雑貨用に利用出来る。これらの用途で、本発明の配向物を利用する際、染色性、接着性、印刷性、帯電防止性などの点でも、従来のポリアルキレンテレフタレート系樹脂に比し、好ましい。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明

するが、これらの例に限定されるものではない。

本発明に於ける測定法は次のとおり。

固有粘度：フェノール/1,1,2,2-テトラロルエタン=60/40(重量比)中30℃で測定、単位dl/g。

融点：メトラー社製融点測定装置FPI型を用い、1℃/minの昇温速度で測定。偏光顕微鏡下で観察し結晶に基づく輝きが消失する温度で示す。

屈折率：ASTM D642-80に準じて、アタゴ光学社製アッペ屈折計を用い、封入液に沃化メチレンを使い、温度20℃で測定した。 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ は各々MD、TD、厚さ方向の各屈折率を表わす。

機械的性質：ASTM D822-67に準じて、温度20℃、湿度65% R.Hで測定。東洋測器社製万能引張り試験機テンシロンUTM-5型を用い、試長20mm、試験速度10mm/分で測定した。

#### 実施例 1

4,4'-(ジカルボメトキシ)ジフェニルテレフタルアミドの合成。

500cc三口フラスコにp-アミノ安息香酸メチ

ル60.6g 0.4モルおよびピリジン38.2g (0.42モル)乾燥したテトラヒドロフラン100ccを仕込み、溶解した。氷水で、内温が10℃以下になるまで冷却した後、別に、テレフタル酸ジクロリド40.6g 0.2モルを100ccの乾燥テトラヒドロフランに溶かした溶液を調製し、前記三口フラスコに激しく攪拌しながら滴下した。その間内温を10℃以下に保つた。滴下後、更に10 $^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ で攪拌を続け、合計4時間反応を行つた後、大量の氷水中に空け、よく攪拌した。一夜放置後、濾過し、水、メタノールでよく洗浄し乾燥した。更にジメチルホルムアミドから再結晶し、4,4'-(カルボメトキシ)ジフェニルテレフタルアミド(以下OMDTと略)を分離した。乾燥後、次に示すように共重合した。

共重合ポリエステルの製造

2.1のオートクレーブにジメチルテレフタレート490g (2.525モル)、エチレングリコール320g (5.66モル)、酢酸亜鉛・二水和物177mg、三酸化アンチモン152mg、を仕込み、140 $^\circ\text{C} \sim 215$

120分間エステル交換反応を行った。所定量のメタノールを溜去した後、4,4'-(カルボメトキシ)ジフェニルテレフタルアミド(OMDT) 22.3g(0.0515モル)を添加し、218℃で15分間常圧で反応後、温度を徐々に上げつつ、徐々に減圧にし、50分後、275℃、0.04 mmHgに達せしめた。更にこの温度、圧力で40分間、重縮合を行い、極限粘度0.620 dl/gのポリマーを得た。このポリマーの融点は255℃であつた。

比較の為、OMDTを共重合させないポリエチレンテレフタレート(以後PETと略)(極限粘度0.604 dl/g、融点259.3℃)を同様にしてつくり以後の実験に供した。

上記のように製造したポリエステルを130℃で10時間減圧乾燥後20mmφの押出機を用い、未延伸原反を作製した。これをT.M.Long社のフィルムストレッチャーを用い引張り速度50,000%/minで一定幅で元の長さの3.5倍に延伸した。但しシリンダー温度は290~295℃、ダイス温度は285~295℃、チルロール温度72~76℃、引取

り速度2.0~2.5 m/minであつた。

表1、表2に得られたフィルムの屈折率の測定結果を示す。

表 - 1

	$(n_x - n_y) \times 10^3$					
延伸温度(℃)	80	85	90	100	110	120
OMDT共重合ポリマー	129	108	93	72	29	3
PET(比較例)	104	89	78	68	54	-

表 - 2

	$\left( \frac{n_x + n_y}{2} - n_z \right) \times 10^3$					
延伸温度(℃)	80	85	90	100	110	120
OMDT共重合ポリマー	182	188	111	91	36	4
PET(比較例)	125	109	98	80	65	-

3字訂正

表1、表2共本発明のポリマーは配向しやすいことを示している。

## 実施例 2

実施例1と同じ未延伸原反を用い、逐次二軸延伸フィルムを作製し、 $F - S$ 値(5%伸張時の応

力)、破断強度、破断伸度を測定した。但し延伸温度は95℃、延伸速度はMD50,000%/min、TD5,000%/min、延伸倍率は表3中に示す。延伸後いずれのサンプルも200℃で60秒間、緊張下に熱処理した。機械的性質の測定結果を表3に示す。

表 - 3

ポリマー	延伸倍率 MD(倍) ×TD(倍)	延伸性	$F - S$ 値 (kg/cm <sup>2</sup> )		破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		破断伸度 (%)	
			MD	TD	MD	TD	MD	TD
OMDT 共重合	3.5×3.5	可	11.0	15.2	26.4	29.2	126	84
"	3.75×3.5	可	11.2	15.0	28.6	30.8	106	77
PET(比較例)	3.5×3.5	可	10.9	12.7	23.7	26.7	134	105
"	3.75×3.5	不可	—	—	—	—	—	—

特許出願人 東洋紡織株式会社